

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/SE05/000497

International filing date: 06 April 2005 (06.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: SE
Number: 0400937-9
Filing date: 07 April 2004 (07.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 May 2005 (02.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

PCT/SE 2005 / 0 0 0 4 9 7

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



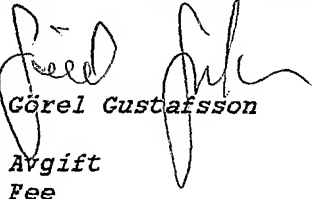
(71) Sökande Outokumpu Stainless AB, Stockholm SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0400937-9
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2004-04-07
Date of filing

Stockholm, 2005-04-18

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office


Görel Gustafsson
Avgift
Fee

PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 666 02 86
08-666 02 86

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-04-07

Huvudtaxen Kassa

METOD VID TILLVERKNING AV STÅL

TEKNISKT OMRÅDE

- 5 Föreliggande uppfinning avser ett sätt att framställa en produkt som kan användas som flussmedel vid tillverkning av stål. Uppfinningen avser även en metod vid tillverkning av stål, företrädesvis av rostfritt stål, innefattande framställning av en stålsmälta, försurning av stålsmältan varvid en slagg anbringas ovanpå nämnda stålsmälta. Slutligen avser uppfinningen även en uppfinningsenligt framställd produkt.

10

TEKNIKENS STÅNDPUNKT

- Produktion av stål, i synnerhet rostfritt stål, innefattar glödgnings- och betningsprocesser. Glödgningen är en värmebehandlingsoperation vilken syftar till att rekristallisera stålets mikrostruktur och göra stålet duktilt. Vid glödgningen bildas ett
15 oxidskikt på stålets yta och ett kromfattigt skikt direkt under oxidskiktet. Genom betning avlägsnas dessa båda skikt.

- Betningen innebär att den glödgade stålprodukten behandlas med syra, oftast en blandning av olika syror, vilka löser upp de icke önskade metalldepositionerna från
20 ytan. För betning av rostfritt stål är en blandning av salpetersyra, HNO_3 , och fluorvätesyra, HF , mest effektiv. De lösta metallerna bildar metallkomplex och utfällningar som måste stötas ur processen. Speciellt är det svårt att omhänderta förbrukade betvåtskor som innehåller blandsyra, såsom en blandning av salpetersyra (HNO_3) och fluorvätesyra (HF), som innehåller fluorider. Även innehållet av t.ex. järn-,
25 krom- och nickelhydroxider vid rostfri stålproduktion utgör ett problem vid omhändertagandet.

- Efter betningsbehandlingen spolas stålprodukten ren med vatten varvid ett surt spolvatten bildas. De lösta metallerna i form av metallkomplex och utfällningar samt det
30 sura spolvattnet utgör avfall med stor miljöpåverkan och måste behandlas på särskilt sätt för att inte orsaka allvarliga miljöskador. I likhet med övrig processindustri söker man också inom stålindustrin att återvinna avfallsprodukter och sluta kretslopp.

- Det finns ett flertal olika metoder för att söka regenerera de fria syrorna (HNO_3 och HF)
35 i den förbrukade betvåtskan. En av sökanden sedan länge använd teknik för detta är syraretardationsprocessen, allmänt kallad SAR (Scanacon Acid Retardation). En SAR-anläggning verkar för att hålla metallkoncentrationen i betbadet på en låg och stabil nivå

2004-04-07

Huvudtaxan Kassen

- och består av ett mekaniskt och ett kemiskt processteg. Det mekaniska steget separerar syran och metallslammet (metalloxid, metallfluorid) i fastfas. Det kemiska steget separerar syran och lösta metalljoner med hjälp av en resinbädd (hartsbädd). Från SAR-anläggningen återförs en koncentrerad fri syra med svag metallhalt tillbaka till betbadet.
- 5 De separerade metalljonerna, tillsammans med en svag fri syra, och slammet pumpas till neutralisationsverket för destruktions.

- En annan teknik benämns Pyromars process vilken använder termisk sönderdelning av metallfluoridkomplex för att återvinna fluorvätesyra, salpetersyra och metaller.
- 10 Förbrukad betvätska överförs till gasfas genom sprayrostning och kan sedan konverteras till en återanvändbar syra genom en eller flera absorptionskolonner. Metallerna bildar metalloxid och måste reduceras innan de återanvänds i stålverket. Processen är behäftad med flera nackdelar. Genom sprayrostningen genereras stora mängder nitroser gaser (NO_x) som måste destrueras, t.ex. genom katalytisk avgasrening. Genom NO_x -
- 15 bildningen försvinner stora mängder (ca 30-40%) av salpetersyran vilket orsakar en obalans mellan mängden återvunnen fluorvätesyra och salpetersyra. Ytterligare en nackdel är att produkten är dammig, har låg densitet ($0,5 \text{ g/cm}^3$) samt att den innehåller höga halter fluorider ($>1\%$) vilka gör att oxidprodukten är svår att reducera till metallisk form.

20

- Ytterligare en annan teknik benämns OPAR, där svavelsyra används för att bryta ner metallfluoridkomplexen i den förbrukade betvätskan genom att reagera med denna och bilda metallsulfater. Den sålunda återbildade blandsyran av HNO_3 och HF separeras genom indunstning och kondensation. Kondensatet återförs till betbadet och metall-
- 25 sulfat som genereras i processen värmebehandlas, filterpressas och slutligen neutraliseras med kalciumhydroxid och använd slagg från stålverket. Processen är mycket dyrbar och neutralisationsprocessen ger en volymökning på 4-5 gånger vilket genererar stora mängder metallsulfatslam som måste deponeras. Någon teknik för återföring av metalloxider och svavelsyra föreligger inte idag.

30

NEUTRALISATIONSPROCESSEN

- I neutralisationsverket neutraliseras den förbrukade betvätskan med kalciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, varvid ett slam bestående av olika metallhydroxider $\text{Me}(\text{OH})_x$ kalciumfluorid (CaF_2) och kalciumsulfat (CaSO_4) erhålles. Detta slam läggs idag på deponi. Vid regn
- 35 finns risk för att metaller utlakas ur deponin, varför utlakningsvattnet måste tas om hand och återföras till neutralisationsverket.

Under senare år har bland annat skärpta miljökrav medfört högre krav på deponiernas utformning vilket medfört kraftigt ökade kostnader. Vidare kan en deponiskatt komma att tas ut i framtiden. Detta har lett till att man börjat undersöka möjligheten att begränsa mängden slam som deponeras.

5

I sökandens patent SE 519776 visas en metod att återanvända ett metallinnehållande hydroxidslam från ett betningssteg. Hydroxidslammet blandas med en tillsats som innehåller ett ämne i grupp 14 i det periodiska systemet och tillåts stelna genom härdning eller polymerisation varvid vattenhalten sjunker till under 15%. Den stelnade blandningen kan återföras till en stålsmälta i samband med ståltillverkning i en ljusbågsugn. Metoden medger även att stoffformiga eller finfördelade restprodukter innefattande metaller, metalloxider och metallhydroxider kan återföras till ståltillverkningen. Det visas också att metallerna i produkten går ned i stålsmältan, kol avgår som koldioxid, vatten som vattenånga (i mindre mängd) och kisel, oxider, fluorider etc. går upp i slaggen. Nackdelar med metoden är att fluorider sliter på ugsinfordringen och att vatten måste avdrivas, vilket ökar processtiden i ljusbågsugnen.

Genom DE 36 34 106 är känt att använda en metallsalthaltig återstod från destillation av betvätska såsom fluorhaltig komponent vid framställning av en additiv slaggbildare för ståltillverkning. Vidare beskrivs en metod för framställning av den additiva slaggbildaren vilken innefattar destillation av betvätskan för att driva av de fria syrorna salpetersyra och fluorvätesyra och utkristallisera metallfluorider i form av fuktigt slam. Därefter följer filtrering av slammet för att avlägsna ytterligare vatten och syra samt blandning av det avvattnade slammet med bränd kalk, CaO. Denna blandning kan tillsättas en stålsmälta såsom en additiv slaggbildare. Slaggbildaren blir förhållandevis porös vilket gör den svår att hantera. Vidare kan kvarvarande fukt förorsaka ångexplosioner och gasformiga beståndsdelar leder till en ökad NO_x-avgång med belastning på stålverkets gasreningsanläggning. Ytterligare en nackdel med förfarandet är att destillationsprocessen är kostsam och att salpetersyran är svår att återföra. Ungefär 40 % av salpetersyran avgår med den avdrivna ångan och måste destrueras i den katalytiska avgasreningen i gasreningsanläggningen.

KORT BESKRIVNING AV UPPFINNINGEN

Uppfinningen är inriktad på omhändertagande av det hydroxidslam som bildas vid neutralisation av förbrukade metallförorenade betvätskor vilka härrör från ett betningssteg för ett stål. Till grund för uppfinningen ligger den kontroversiella idén att istället för att, som tidigare, fokusera på att söka återvinna metallerna i hydroxid-

slammet, nu fokusera på innehållet av kalciumfluorid och betrakta denna kalciumfluorid som en resurs istället för en belastning. Sökandens strävan har varit att finna en metod som gör det möjligt att omhänderta kalciumfluoriden i hydroxidslammet för att använda denna såsom ersättare för naturlig flusspat (allmänt kallat fluss) såsom flussmedel.

- 5 Detta åstadkommes genom ett sätt att framställa en produkt som kan användas som flussmedel vid tillverkning av stål, företrädesvis rostfritt stål kännetecknat av att som råvara för framställning av nämnda medel används en produkt som innehåller ett hydroxidslam vilket innehåller åtminstone en fluorid innehållande förening vilken erhållits genom neutralisation av metallförorenad betväska från ett betningssteg för ett
- 10 stål, och att nämnda hydroxidslam kalcineras. Vidare erbjuder uppfinningen en metod vid tillverkning av stål, företrädesvis rostfritt stål, innefattande framställning av en stålsmäta, försurning av stålsmätan varvid en slagg bildas ovanpå nämnda stålsmäta kännetecknad av att till nämnda slagg tillsättes en uppfinningsenligt tillverkad produkt.

- 15 Genom uppfinningen är det även möjligt att uppnå någon eller några av följande fördelar:

- hydroxidslam kan återföras till ståltillverkningen väsentligen utan processmässiga nackdelar
- 20 • hydroxidslam kan återföras till ståltillverkningen väsentligen utan hälsomässiga risker för personalen
- metallerna i hydroxidslam kan återvinnas
- hydroxidslam kan ersätta naturlig flusspat väsentligen utan att det enligt metoden tillverkade stålet uppvisar försämrade egenskaper
- 25 • redan deponerat hydroxidslam som har sitt ursprung i sura, metallförorenade betväschor kan omhändertas
- hydroxidslam kan behandlas till en mekaniskt stabil produkt som kan utgöra ett flussmedel
- ett flussmedel kan framställas med en väsentligen enkel och billig metod
- 30 • ett flussmedel kan framställas väsentligen utan hälsomässiga risker för personalen

Uppfinningen är främst utvecklad för utnyttjande i samband med framställning av rostfria stål, men kan även utnyttjas i samband med annan stålförädlning, t.ex.

35 framställning av kolstål.

KORT FIGURBESKRIVNING

Fig. 1, visar ett diagram över Cr^{6+} -halten i en avgasreningsanläggning.

DETALJERAD BESKRIVNING AV UPPFINNINGEN

- 5 Sura, metallförorenade och förbrukade betvätskor, vilka kan omhändertas enligt uppfinningen, utgöres såväl av kemiskt sura betvätskor som av neutrala betvätskor för elektrolytisk betning. Dessa förbrukade betvätskor innefattar restsyror, t.ex. fluorvätesyra, salpetersyra, svavelsyra, salter av dessa syror, däribland natriumsulfat, samt utlösta metallfluorider och metalloxyder. I samband med metoden utföres en, i sig
- 10 känd, neutralisering till ett pH av omkring ca 9-10, av den förbrukade betvätskan genom tillsats av alkali, vanligen kalkmjölk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, men även andra alkaliska tillsatser kan utnyttjas. Ett exempel på en neutralisationsprocess där en annan alkalisk tillsats används kommer att beskrivas längre fram.
- 15 Den neutraliserade betvätskan avvattnas därefter, lämpligen mekaniskt i t.ex. filterpress, till en torrsubstanshalt av minst 30 vikt-%, företrädesvis minst 50 vikt-% och upp till 80 vikt-%, normalt högst upp till 70 vikt-%. Den avvattnade produkten benämns hydroxidslam. Hydroxidslammet innehåller t.ex. CaF_2 , CaSO_4 samt Fe-, Cr-, Ni- och Mo-hydroxyder, åtminstone då fluorvätesyra utnyttjas i betvätskan och då det är fråga
- 20 om rostfri stålproduktion.

I syfte att finna lämpliga metoder att behandla hydroxidslammet har ett omfattande försöksprogram genomförts för att erhålla en produkt som kan utgöra ett flussmedel.

25 UTFÖRDA FÖRSÖK

Inledande försök att behandla hydroxidslam har innefattat:

- kalcinering och smältning i en 3 kg Tammanugn ($>1500\text{ C}$),
 - smältning i en 20 kg roterande ugn,
 - kalcinering i Kanthalugn (1100 C) i liten skala,
 - 30 • kalcinering i klockugn, 500 kg/charge,
 - kalcinering i Kaldo-konverter i pilotskala (6 ton) med hjälp av gasolbrännare,
 - torkning i torkskåp (200 C)
 - behandling i DC-ugn i pilotskala (10 ton och 3 MW).
- 35 Av dessa försök är det försöken med kalcinering i en el-uppvärmd stationär klockugn och kalcinering i gasoleldad, roterande kaldokonverter som skall beskrivas utförligare. Genom dessa försök har en välsintrad, mekaniskt stabil och dammfri produkt erhållits

som sedan kunnat användas i fortsatta försök för utvärdering av det kalcinerade slammets egenskaper såsom flussmedel i en konverter istället för eller i kombination med ordinarie flusspat.

- 5 I ett föredraget utförande av uppfinningen används en eluppvärmd stationär ugn (typ klockugn) för kalcineringen av hydroxidslammet. Av den fortsatta beskrivningen framgår att detta ger en produkt som uppvisar mycket goda egenskaper vad avser mekanisk stabilitet, sintringsgrad samt styckestorlek/kornstorlek. Uppfinningen är dock inte begränsad till detta utan i enlighet med utförda försök kan även en kaldokonverter användas för kalcineringen. Fackmannen inser att även annan utrustning, t.ex. en oljeeldad stationär ugn eller en CLU-, OBM- eller LD-konverter, kan användas som medger att en produkt med de önskade egenskaperna kan framställas.
- 10

- Processförloppet vid kalcinering av hydroxidslam i en stationär ugn (typ klockugn) vilken upphettas genom elektriskt eller oljebaserad tillförd värme kan beskrivas enligt följande:
- 15

- uppvärmning till 150-200 °C, fritt vatten i slammets förångas
- uppvärmning till 600-900 °C, kristallvatten förångas och materialet blir helt vattenfritt
- uppvärmning till 1000-1200 °C, sintring till en mekaniskt stabil produkt (hydrofluss).

20

Processförloppet vid kalcinering av hydroxidslam i en konverter (typ kaldokonverter) vilken upphettas genom gasolbaserad tillförd värme kan beskrivas enligt följande:

- a) uppvärmning till 150-200°C, fritt vatten i hydroxidslammet förångas
- b) uppvärmning till 600-900°C, kemiskt bundet vatten i avgår
- 25 c) uppvärmning till 1200-1300°C, hydroxidslammet smälter
- d) avtappning av den smälta hydroxidslammet ur ugnen för svalning till rumstemperatur under stelning till en mekaniskt stabil produkt (hydrofluss)
- e) krossning av den stelnade hydroflussprodukten

30 PILOTFÖRSÖK

För kalcineringen användes 10 ton hydroxidslam med förhållandevis hög svavelhalt samt

- 2 ton hydroxidslam med förhållandevis låg svavelhalt. Hydroxidslammet med den högre svavelhalten delades upp i 3 partier, vilka kalcinerades i en kaldokonverter efter att först ha torkats i en kammarugn vid 200°C. Partierna 1 och 2 värmdes till 900°C i kaldokonvertern och parti 3 smältes i kaldokonvertern. Hydroxidslammet med den lägre svavelhalten delades upp i två partier där det ena partiet, parti nr 4, torkades i
- 35

kammarugn enligt ovan och det andra partiet, parti nr 5, lufttorkades i rumstemperatur. Dessa två partier med låg svavelhalt kalcinerades i en klockugn.

- 5 Den genomsnittliga sammansättningen hos de två kategorierna hydroxidslam vid 85% torrhalt, dvs. efter torkning men före kalcinering, framgår av nedanstående tabell:

Tabell 1

KATEGORI	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	CaF ₂	CaSO ₄	C	Na ₂ O	CaO
Hög svavelhalt	23.4	10.4	3.2	0.3	44.2	3.2	0.95	0.1	9.2
Låg svavelhalt	24.1	5.1	3.6	0.3	43.6	0.3	0.5	0	8.5

I tabellen nedan redovisas egenskaper hos och mängder av det kalcinerade hydroxidslam som erhöles samt temperaturen under kalcineringen för respektive parti:

10 Tabell 2

PARTI	VIKT (KG)	TEMPERATUR (°C)	EGENSKAPER
1	Totalt 1850	900	små, löst sintrade klumpar, 10-20 mm med dålig hållbarhet
2			
3	450	1300	Hårda, smälta klumpar, måste krossas före användning
4	Totalt 670 kg	1000-1100	Hårda, sintrade klumpar med en storlek av 10-40 mm
5			

- Under kalcineringen sjönk halten av kol genom avgång av kol i form av koldioxid. Kolet härstammar från kalciumkarbonat som följer med kalken vid neutralisationsprocessen. Materialet från parti nr 1 och 2 hade agglomererat men uppvisade låg
15 hållfasthet och liten storlek. Materialet från parti nr. 3 var mycket likt naturlig flusspat vad avser både styrka och storlek.

- Under kalcineringen i klockugnen kunde noteras att halten av kol var låg även i detta fall. Materialet från parti nr. 4 och 5 uppvisade mycket goda hållfasthetsegenskaper, i
20 praktiken lika goda som det smälta materialet från parti nr. 3.

- Materialet från parti nr. 1 och 2 bedömdes inte lämpligt att använda i fortsatta försök pga. risk för dammning och dålig hållfasthet. Materialet från parti nr 3, 4 och 5 uppvisade ingen eller mycket liten finfraktionsandel och bedömdes lämpligt att använda
25 för fortsatta försök. Sammansättningen hos dessa material framgår av nedanstående tabell (vikt-%):

P1798

8 Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-04-07

Huvudtaxan Kassen

Tabell 3

Parti	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ CO ₃	NiO	MoO ₃	CaF ₂	CaSO ₄	C	Na ₂ O	CaO	SiO ₂
1	25.2	11.8	3.1	0.3	47.8	3.0	0.01	0.1	7.1	1.8
2	25.4	11.6	3.0	0.2	47.6	2.9	0.01	0.1	7.3	1.9
3	25.3	11.7	3.0	0.2	41.0	2.8	0.01	0.1	14*)	2.0
4	27.9	6.1	3.4	0.3	51.5	0.4	0.02	0	10.5	1.9
5	27.6	5.9	3.5	0.2	51.2	0.4	0.02	0	10.8	2.1

*) Angett som resthalt upp till 100%

5 Under försöken gjordes inga mätningar på förekomsten av HF eller SO₂, vilka båda är irriterande redan vid låga halter. Ur tabellen framgår det dock av parti nr 3 att CaF₂ förloras till en del vid temperaturer i närheten av 1300 °C. Det förefaller också vara så att en mindre förlust av CaF₂ skett även i parti nr. 1 och 2 medan man för parti nr. 4 och 5 inte kunnat notera några förluster av CaF₂.

10 Naturlig flusspat som normalt används i stålverket har följande ungefärliga sammansättning (vikt-%):

Tabell 4: Sammansättningen hos naturlig flusspat

Parti	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S	K ₂ O	Pb	P
Flusspat	≥ 90	7.5-8	≤ 0.5	~0.05	~0.2	~0.03	~0.02	≤ 0.01	≤ 0.01

15 Det kalcinerade hydroxidslammet är i princip en kemiskt framställd syntetisk flusspat men med bibehållet innehåll av metalloxyder samt ett litet överskott av kalciumoxid. Produkten benämnes fortsättningsvis hydrofluss. De fortsatta försöken syftade till att undersöka hydroflussens egenskaper såsom flussmedel. Ett sekundärt syfte var att undersöka om metalloxyderna lät sig återreduceras ner i stålsmältan.

20 För pilotförsöken framställdes i en ljusbågsugn nio charger på vardera 6 ton av ett rostfritt stål av typ ASTM 304. Respektive charge tappades i en uppvärmd tappskänk och transporterades till en 6-tons AOD-konverter för färskning. Mängden medföljande slag från ljusbågsugnen minimerades. Inför försöken hade den aktuella AOD-konvertern fått ny infodring för att man även skulle kunna avgöra om hydroflussen gav upphov till
25 någon påverkan på denna.

De nio chargerna utgjorde testmaterial i en försökskampanj som kördes i serie i AOD-konvertern. Försöken utfördes med olika blandningsförhållanden mellan naturlig flusspat och hydrofluss. I fem försök användes hydrofluss från parti nr 4 och 5, eftersom
30 denna hydrofluss hade lägre svavelhalt, men två försök med hydrofluss från parti nr. 3

- ingick också i försökskampanjen. Två referenscharger med enbart naturlig flusspat kördes. För att återreducera metalloxiderna, i första hand Cr_2O_3 men även Fe_2O_3 , och NiO , visade det sig att det fordras en extra tillsats av FeSi . Den mängd FeSi som fordras för metallreduktionen är proportionerlig mot de metalloxider som ingår i hydroflussen.
- 5 Dessutom fordras en extra tillsats av CaO för att upprätthålla slaggens basicitet, vilken bör ligga omkring 2,0. Dessa extra tillsatser genererar en ökad slaggmängd uppemot 10%.

- Vid betningen ger olika stål upphov till olika halter av metallhydroxider i slammet. En fördel med uppfinningen är att man inte är bunden vid att använda hydroxidslam från betning av samma eller väsentligen samma slags stål som det man avser tillverka. Fackmannen inser att uppfinningen därför på ett mycket enkelt sätt kan integreras i den befintliga ståltillverkningsprocessen. Tack vare uppfinningen är det också möjligt att även omhändertaga redan deponerat hydroxidslam och omvandla det till ett värdefullt
- 15 flussmedel samt att återvinna dess metallinnehåll.

I nedanstående tabell framgår blandningsförhållandena hos respektive charge vid pilottestkampanjen. Siffrorna inom parentes avser aktuellt parti av hydrofluss:

Tabell 5

Charge nr.	Blandningsförhållande mellan naturlig flusspat och hydrofluss	
	CaF_2 från naturlig flusspat (%)	CaF_2 från hydrofluss (%)
1	100	0
2	50	50 (4+5)
3	50	50 (4+5)
4	60	40 (4+5)
5	50	50 (4+5)
6	25	75 (4+5)
7	65	35 (3)
8	100	0
9	50	50 (3)

20

AOD-processen kan beskrivas enligt följande:

- Chargering av 6 ton stål från tappskänk
- Temperaturmätning direkt efter chargering
- 25 -Lollipop- och kokillprovning för analys av kolhalt och stålsammansättning

2004-04-07

Muvudfaxen Kassen

FÄRSKNING:

- Tillsättning av kalk och dolomit strax efter att syrgasblåsningen börjat, riktvärde $C=0.40\%$
- Tillsättning av kalk, fortsatt syrgasblåsning samt även kvävgas, riktvärde $C=0.15\%$
- 5 -Fortsatt syrgas- och kväveblåsning, riktvärde $C=0.07\%$. Provtagning för kolhalt och temp.
- Eventuell tillsats av kylskrot. Provtagning för kolhalt och temp.

REDUKTION:

- Tillsats av hydrofluss, kalk, FeSi, flussmedel (naturlig flusspat), SiMn, eventuellt
- 10 kylskrot. Argongasblåsning för omrörning.
- Provtagning av stål, slag och temperatur
- Tappning

- Utöver ovan beskrivna processteg skedde kontinuerlig mätning av gasflöden till AOD-konvertern (O_2 , N_2), avgasflöden från AOD-konvertern (CO , CO_2 , O_2) samt materialvikter till olika chargeringsfickor. För att undersöka om användning av hydrofluss genererar mer Cr^{6+} analyserades Cr^{6+} -halten i vattenbassängen till en venturiskrubber i en avgasreningsanläggning, se Fig. 1. Halten analyserades efter respektive försökscharge. Pilarna anger referenschargerna med enbart tillsättning av
- 20 naturlig flusspat. Av dessa mätningar framgår att användningen av hydrofluss inte ger upphov till någon ökad mängd Cr^{6+} -bildning jämfört med användning av naturlig flusspat vilket framgår av Fig. 1:

- 25 Slaggproverna från de 9 försökschargerna analyserades och dess sammansättning redovisas i nedanstående tabell:

Tabell 6: Sammansättning hos slaggproverna från de 9 försökschargerna

%	Cr_2O_3	FeO	MgO	SiO_2	CaO	F	CaF_2	CaO calc	MnO	Al_2O_3	S
AOD1	5.0	0.4	3.7	32.7	54.7	4.6	9.5	47.9	1.2	0.7	<0.01
AOD2	3.6	0.6	4.3	31.6	57.6	4.4	9.0	51.1	0.9	0.9	<0.01
AOD3	1.1	1.3	7.4	32.6	56.2	4.2	8.6	50.2	0.4	1.4	<0.01
AOD4	1.0	0.3	10.6	30.4	56.4	4.5	9.2	49.8	0.4	2.4	<0.01
AOD5	0.2	0.2	9.1	30.4	62.7	3.9	8.0	56.9	0.1	1.6	<0.01
AOD6	0.2	0.3	8.6	29.6	62.9	5.0	10.2	55.5	0.1	1.6	0.0
AOD7	0.3	0.4	10.3	29.6	60.2	4.1	8.4	54.2	0.1	2.7	0.0
AOD8	0.4	0.6	10.2	31.5	57.5	3.6	7.4	52.2	0.2	2.5	<0.0
AOD9	0.1	0.3	10.1	30.4	61.8	3.5	7.2	56.6	0.1	1.9	0.0

Det framgår av tabellen att det fordrades några inledande försökschager för att finna de optimala förutsättningarna för återreduktion av kromoxiden. Under dessa inledande försökschager fann man mängden av den extra FeSi som fordrades. Försökschager nr. 7 och 9 kördes med svavelhaltig hydrofluss och där kunde en liten ökning av svavel-

5 halten i slaggen noteras. Analys av svavelhalten i stålet indikerar att svavel inte går så lätt tillbaka ner i smältan och man kan därför anta att svavel till viss del går in i slaggen och resten avgår med avgaserna.

Erfarenheterna från de utförda pilotförsöken visar överraskande att hydroflussen även

10 lämpar sig för användning såsom flussmedel i samband med tillverkning av kolstål. I samband med kolstålstillverkning har man, som bekant, i huvudsak gått ifrån användningen av flusspat. Istället använder man sig av kalk och järnoxid. Sökanden vill ändå peka på möjligheten att använda hydroflussen i dessa applikationer. Vid en sådan process är det inte nödvändigt att återreducera metalloxiderna i slaggen varför den extra

15 tillsatsen av FeSi och CaO kan uteslutas. Syftet med CaF₂ i hydroflussen är också i detta fall att göra slaggen lättfluten.

Sammanfattningsvis kan sägas att pilotförsöken visat att:

- Hydroxidslam kan kalcineras till en mekaniskt hållbar produkt, lämplig för användning
- 20 som flussmedel i en AOD-konverter. Ingen damning har observerats.
- Produkten, s.k. hydrofluss, kan tillverkas med en enkel och billig metod
- Användningen av hydrofluss har inte påvisat några negativa effekter på reduktionsprocessen i AOD-konvertern
- Slaggbildningen med hydrofluss är likvärdig den med naturlig flusspat och slaggen har
- 25 en god reaktivitet
- Reduktionsslaggen i AOD-konvertern hade i stort sett samma egenskaper oavsett om hydrofluss eller naturlig flusspat användes, bl.a. låg viskositet och samma färg.
- De extra metalloxiderna i hydroflussen kan effektivt återföras till smältan genom tillsats av FeSi vilket bl.a. visades genom ett lågt Cr-innehåll i slaggen (0.06-0.3%)
- 30 -Ingen upptagning av S och C i smältan kunde observeras vid användning av hydrofluss

FULLSKALEFÖRSÖK

För försök i full skala tillverkades i ljusbågsugn fyra chager om vardera ca 90 ton i en sekvens av en stålqualität benämnd ASTM 304L, dvs. av typ ASTM 304 med låg kolhalt. Med sekvens avses en framställning av flera chager med samma stålkod efter

35 varandra. Den första chagen i sekvensen utgör försökschager och de övriga utgör referenschager. Utgångsprov på stålets sammansättning togs rutinmässigt från

2004-04-07

Huvudtaxen Kassen

ljusbågsugnen i överföringsskänken innan det avslagade stålet tippades i en AOD-konverter och färskningen startade. Efter färskningen med syrgas och argon inleddes återreduktionen.

- 5 Hydrofluss motsvarande ca 40 % av CaF_2 -behovet tillsattes från en låda som normalt används för kylskrot. Hydroflussen hade en partikelstorlek av åtminstone 12 mm utan någon finandel och var välsintrad och mekaniskt stabil. Tillsättningen utfördes som första moment vid återreduktionen och med AOD-konvertern i tippat läge. Därefter restes konvertern upp i driftsläge och resten av reduktionsmixen tillsattes från
- 10 legeringsförrådet ovanför konvertern. Sammansättningen hos den använda hydroflussen visas i nedanstående tabell.

Tabell 7. Sammansättningen hos den hydrofluss som användes (vikt-%)

CaF_2	51
Fe_2O_3	27
Cr_2O_3	5
NiO	4
CaO	10
SiO_2	2
S	0.06
C	0.01

- 15 För att bilda en reducerande slagg gjordes följande tillsatser till AOD-konvertern under reduktionssteget:

Tabell 8. Tillsatser vid reduktionssteget (kg)

Charge nr	Provcharge	Referens 1	Referens 2	Referens 3
FeSi, (Si, 75%)	1302	1063	1653	1331
FeSiMn	1687	1702	1699	1412
Bränd kalk (CaO)	1535	1375	2814	1752
Flusspat (CaF_2 , 90%)	750	983	1333	1140
Hydrofluss (CaF_2 , 51%)	780	-	-	-

Följande material tillsattes vid svavelreningssteget och vid slutjusteringen i konvertern:

Tabell 9. Tillsatser vid svavelreningssteget och komplettering (kg)

Tillsats	Provcharge	Referens 1	Referens 2	Referens 3
FeSi, (Si, 75%)	278	421	153	154
Bränd kalk (CaO)	1496	1304	667	689
Flusspat (CaF ₂ , 90%)	639	555	533	564
FeSiMn	-	-	355	252
FeCr, (C, 0.08%)	354	303	806	601
MV kylskrot	1055	1454	7554	2183

Följande mängder stål i ton har tappats i och ur konvertern:

5 Tabell 10. Stålmängder i AOD-konvertern (ton)

	Provcharge	Referens 1	Referens 2	Referens 3
Initial vikt	92.0	87	83	86.1
Slutvikt	101.5	99.7	100.2	94.6

RESULTAT FRÅN TILLVERKNINGEN AV DE FYRA SEKVENSHARGERNA

Tillverkningen av de fyra sekvenschargerna förlöpte normalt. Normala driftsprover och extra slagprover togs ut både från reduktions- och svavelreningssteget för provchargen.

- 10 Från de tre referenschargerna togs motsvarande prover ut. Analyserna från stålproverna efter återreduktionen och slutprov från gjutlådan redovisas i tabell 11-12. Slaggproverna från återreduktionen redovisas i tabell 13.

P1798

14 Ink. i Patent- och reg.verket

2004-04-07

Huvudfaxen Kassen

Tabell 11. Stålprover från AOD-konverttern efter återreduktion

Element	Provcharge	Referens 1	Referens 2	Referens 3
C	0.015	0.013	0.016	0.017
Si	0.30	0.19	0.22	0.12
Mn	1.65	1.61	1.46	1.53
P	0.023	0.023	0.024	0.021
S	0.010	0.009	0.013	0.011
Cr	18.18	18.00	17.72	17.91
Ni	8.17	8.05	8.13	8.09
Mo	0.34	0.31	0.32	0.41
Ti	0.001	0.001	0.001	0.001
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001
Cu	0.25	0.22	0.22	0.20
Co	0.083	0.081	0.081	0.079
N	0.092	0.077	0.079	0.077
Sn	0.009	0.008	0.007	0.006
As	0.009	0.009	0.009	0.008
W	0.027	0.029	0.030	0.028
V	0.050	0.046	0.048	0.042
Al	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
B	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Tabell 12. Stålprover (slutprov) från gjutlåda i stränggjutverk, (vikt-%)

Element	Provcharge	Referens 1	Referens 2	Referens 3
C	0.021	0.019	0.021	0.022
Si	0.32	0.30	0.32	0.35
Mn	1.64	1.67	1.71	1.76
P	0.024	0.023	0.023	0.021
S	0.001	0.002	0.002	0.002
Cr	18.12	18.18	18.14	18.21
Ni	8.05	8.10	8.10	8.09
Mo	0.35	0.30	0.33	0.40
Ti	0.002	0.002	0.003	0.002
Nb	0.004	0.001	0.001	0.001
Cu	0.24	0.23	0.21	0.20
Co	0.083	0.082	0.080	0.076
N	0.069	0.073	0.071	0.074
Sn	0.009	0.007	0.007	0.006
As	0.009	0.009	0.008	0.008
W	0.027	0.034	0.025	0.020
V	0.052	0.047	0.049	0.043
Al	0.002	0.001	0.002	0.002
B	0.0006	0.0008	0.0008	0.0006

Tabell 13. Slaggprover efter återreduktionen (vikt-%)

Element	Provcharge	Referens 1	Referens 2
SiO ₂	35.4	35.6	37.2
MnO	1.2	1.2	2.4
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0
S	0.04	0.03	0.01
Cr ₂ O ₃	1.0	1.1	2.1
NiO	0.05	0.04	0.04
TiO ₂	0.30	0.26	0.36
Al ₂ O ₃	1.6	1.0	0.8
V ₂ O ₅	0.01	0.01	0.02
MgO	5.2	6.1	5.3
CaO	55.7	55.8	52.7
CaO, ber.	49.9	50.8	47.5
FeO	0.3	0.2	0.3
CaF ₂	8.1	6.9	7.1
Basicitet	1.4	1.4	1.3

Tillsättningen av hydrofluss i fullskaleförsöket fungerade enligt förväntningarna och iakttagelserna kan sammanfattas i följande punkter:

- Ingen dammning eller häftig reaktion förekom vid tillsättningen av hydroflussen
- Slaggen hade liknande utseende och var lättfluten för alla fyra chargerna
- Cr₂O₃-halten i återreduktionsslaggen var lika låg i alla chargerna
- Någon förändring av egenskaperna för skänkugnsslaggen inför tappning i gjutlåda till efterföljande stränggjutning kunde inte ses för provchargen i jämförelse med referenschargerna.

RESULTAT AV KONTROLLEN PÅ DET FÄRDIGA MATERIALET

Provchargen och referenschargerna har jämförts avseende materialkvaliteten. Av materialet tillverkades 12 stålband vars kvalitet undersökts enligt följande:

- Undersökning av svetsbarheten av banden
- Undersökning av slagginneslutningar i banden
- Framtagning av hållfasthetsvärden
- Manuell syning av ytkvaliteten avseende ytfel

JÄMFÖRELSE AV SVETSBARHETEN

Jämförande provsvetsning har utförts av certifierade svetsare enligt en metod benämnd MMA/SMAW med en elektrodsort benämnd 308L/MVR AC/DC. Ingen visuell skillnad

kunde ses i svetsbarhet såsom flytbarhet och slagglossning mellan prov- och referenscharge.

JÄMFÖRELSE AV SLAGGINNESLUTNINGAR I MATERIALEN

- 5 Sammanlagt har 6 prover undersökts med avseende på förekomst av slagg-
inneslutningar. 3 prov var från provchergen och 1 prov från vardera referenschargerna.
Proverna har analyserats i ett PC-baserat metallmikroskop på ARC enligt föreskrift SS
111116, dvs. med den metod som ARC rutinmässigt kontrollerar slagginneslutnings-
bilden i rostfritt material.
- 10 Samtliga 6 prov visar låg slaggförekomst.

HÅLLFASTHETSANALYS OCH MANUELL SYNING AV YTKVALITETEN

Hållfasthetsproven godkändes för samtliga 12 band. Ytsyningsen visade inga avvikelser
jämfört med andra band producerade i det aktuella bandvalsverket under samma period.

15

ALTERNATIVA UTFÖRINGSFORMER

- I de utförda försöken har hydroflussen haft en styckestorlek/kornstorlek mellan 10-40
mm. Dessa försök förlöpte utan någon tendens till dammning av hydroflussen vid
hanteringen efter kalcineringen samt vid återföringen i AOD-konvertern. I pilotförsöken
20 doserades hydroflussen via en materialficka ovanför AOD-konvertern då den befann sig
i upprätt läge. Det är även möjligt att sätta till hydroflussen efter chargering av stålet
medan konvertern fortfarande är i nerfällt läge. I försöken var man angelägen om att
hydroflussen skulle tränga ner i och blanda sig med den befintliga slaggen, varför man
valde att använda förhållandevis stora kornstorlekar. Ytterligare en anledning till att
25 man valde större storlekar var att man inte ville riskerade att hydroflussen skulle fångas
upp av omrörningsgasen som blåses genom smältan och följa med ut i gasrenings-
anläggningen. Utförda försök indikerar att mindre kornstorlekar torde kunna användas
vid tillsättning på detta vis.
- 30 Uppfinningstanken innefattar även användning av hydroflussprodukten i andra
applikationer där naturlig flusspat används, t.ex. vid den slaggrening som utförs
omedelbart före stränggjutning i en skänkugn. I en sådan applikation är det tänkbart att
låta hydroflussen ha en mindre kornstorlek än 10 mm, lämpligen understigande 5 mm,
och att tillsätta den till skänkugnen via en sprutlans.

35

Vidare inses att en kalcinerad hydrofluss som riskerar att damma eller inte tränga ner i slaggen på önskat sätt kan portionsförpackas för att medge hantering och tillsättning utan nämnda nackdelar.

5 I de utförda försöken har tillsättningen av det kalcinerade hydroxidslammet skett i samband med ett återreduktionssteg i en AOD-konverter. Fackmannen inser dock att uppfinningen inte är begränsad till detta utan det kalcinerade hydroxidslammet kan användas som flussmedel i samband med ett färsknings- och/eller ett återreduktionssteg i annan utrustning, t.ex. i en CLU-konverter.

10

Vidare inses att innehållet av CaF_2 i hydroflussen kan varieras eftersom produkten kan användas som komplement till naturlig flusspat. I ett föredraget utförande är innehållet av CaF_2 i hydroflussen mellan 40-65 vikt-%, men med utgångspunkt från de metallförorenade betvätskor som förekommer i olika betningsanläggningar, är det troligt att

15

innehållet av CaF_2 kan komma att variera mellan 20-80 vikt-%.

Enligt ett föredraget utförande används ett hydroxidslam vars innehåll av svavel, i form av kalciumsulfat, är naturligt lågt. Ett hydroxidslam med naturligt lågt svavelinnehåll uppvisar svavelhalter som understiger 0.5 %. Uppfinningen är dock inte begränsad till användning av väsentligen svavelfritt hydroxidslam. Även hydroxidslam som innehåller mindre mängder svavel, lämpligen understigande 10 %, t.ex. i form av sulfater kan användas. Sådana halter förekommer i det hydroxidslam som idag redan befinner sig på deponi. Av de hittills utförda försöken förefaller svavel inte påverka ståltilverkningsprocessen märkbart, utan ett högre svavelinnehåll synes leda till en något ökad

25

svavelhalt i slaggen. Resterande svavel avgår i form av SO_2 tillsammans med avgaserna.

Merparten av det hydroxidslam som produceras i en av sökandens neutralisationsanläggningar härrör från betvätskor från syrebetningsanläggningen, SAR, och från förbrukade betbad samt från neutraliserat spolvatten från betbadet. En mindre del, ca 5-10%, kommer från kromreducerad elektrolyt från ett neolytiskt betningssteg, vilket är en förbättringsmetod speciellt för kallvalsade ytor innan blandsyrabetningen. Det neolytiska betningssteget innehåller natriumsulfat (Na_2SO_4) som elektrolyt. I denna neutralisationsanläggning är det emellertid så att filtreringen av hydroxidslam sker kampanjevis varför det är möjligt att erhålla ett hydroxidslam med lågt svavelinnehåll. I

35

sökandens övriga neutralisationsanläggningar blandas samtliga betvätskor innan de leds till neutralisationsanläggningen vilket resulterar i en högre svavelhalt.

- I det fall betväskskan kommer från ett neolytiskt betningssteg, är det lämpligt att separat neutralisera neolytväskskan med natriumhydroxid (NaOH) istället för med kalciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, då neolytväskskan inte innehåller några fluoridjoner. En sådan separat neutralisationsprocess resulterar i att metallhydroxider fälls ut, varefter den
- 5 metallbefriade natriumsulfaten kan återföras till det neolytiska betningssteget. De utfällda metallhydroxiderna kan sedan tvättas och kalcineras och återföras till stålverket. De tvättade metallhydroxiderna kan kalcineras i klockugnen eller en annan dylik ugn vid 1000-1200°C och tillsättas konvertern i samband med reduktionssteget, genom att
- 10 blandas med hydrofluss och eventuellt även med naturlig flusspat. Ett alternativt förfarande är att kalcinera de tvättade metallhydroxiderna i klockugnen vid 900-1000°C för att sedan återföra dem till stålsmältan t.ex. i ljusbågsugnen utan föregående metallreduktion.

P1798

19

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004 -04- 0 7

Huvudfören Kassar

PATENTKRAV

1. Sätt att framställa en produkt som kan användas som flussmedel vid tillverkning av stål, företrädesvis rostfritt stål **kännetecknat** av att som råvara för framställning av
5 nämnda produkt används ett hydroxidslam vilket innehåller åtminstone en fluoridinnehållande förening vilken erhållits genom neutralisation av metallförorenad betväska från ett betningssteg för ett stål, och att nämnda hydroxidslam kalcineras.
2. Sätt enligt patentkrav 1 **kännetecknat** av att hydroxidslammet kalcineras och sintras
10 genom upphettning i en stationär ugn vid en temperatur av 1000-1200°C.
3. Sätt enligt patentkrav 2 **kännetecknat** av att kalcineringen innefattar följande processteg:
 - a) förångning av fritt vatten genom uppvärmning till 150-200°C,
 - 15 b) förångning av kemiskt bundet vatten genom uppvärmning till 600-900°C,
 - c) sintring till en mekaniskt stabil produkt genom uppvärmning till 1000-1200°C, företrädesvis 1000-1100°C.
4. Sätt enligt patentkrav 1 **kännetecknad** av att hydroxidslammet kalcineras och
20 smältes i en konverter genom upphettning vid en temperatur av 1200-1300°C.
5. Sätt enligt patentkrav 4 **kännetecknad** av att kalcineringen innefattar följande processteg:
 - a) förångning av fritt vatten i hydroxidslammet genom uppvärmning till 150-200°C,
 - 25 b) förångning av kemiskt bundet vatten genom uppvärmning till 600-900°C,
 - c) smältning av hydroxidslammet genom uppvärmning till 1200-1300°C,
 - d) avtappning av det smälta hydroxidslammet ur ugnen,
 - e) avkylning av det avtappade hydroxidslammet under stelning till en mekaniskt stabil produkt,
 - 30 e) krossning av den stelnade produkten
- 6 Sätt enligt något av ovanstående patentkrav **kännetecknad** av att nämnda hydroxidslam hämtas från deponi.
- 35 7. Produkt som kan användas som flussmedel **kännetecknat** av att den är framställd enligt något av patentkraven 1-6.

8. Produkt enligt patentkrav 7 kännetecknat av att den innehåller 20-80 vikt-%, företrädesvis 40-65 vikt-% CaF_2 .

5 9. Produkt enligt patentkrav 7 eller 8 kännetecknat av att den innehåller restoxider, vilka härrör från de i den metallförorenade betvätskan ingående metallerna.

10. Produkt enligt patentkrav 7, 8 eller 9 kännetecknat av att det innehåller (vikt-%):
20-30 Fe_2O_3
4-10 Cr_2O_3
10 1-4 NiO
8-12 CaO
1-3 SiO_2
0.1-10 CaSO_4
0.2-0.5 MnO
15 0.4-0.6 MgO
max 0.02 C

20 11. Metod vid tillverkning av stål, företrädesvis rostfritt stål, innefattande framställning av en stålsmälda, färskning av stålsmältan varvid en slagg bildas ovanpå nämnda stålsmälda kännetecknad av att till nämnda slagg tillsättes en produkt enligt något av patentkraven 7-10.

25 12. Metod vid tillverkning av stål enligt patentkrav 11 kännetecknad av att nämnda produkt tillsättes slaggen som flussmedel åtminstone till viss del och som mest i en mängd motsvarande 100%, företrädesvis 30-70%, lämpligen omkring 50% av behovet av CaF_2 , för att åstadkomma avsedd flussverkan.

30 13. Metod vid tillverkning av stål enligt patentkrav 12 kännetecknad av att färskningen åtföljs av ett återreduktionssteg där åtminstone en del av metallinnehållet i produkten kan reduceras och drivas ner i stålsmältan genom en extra tillsats av FeSi .

14. Metod vid tillverkning av stål enligt patentkrav 13 kännetecknad av att återreduktionssteget innefattar en tillsats av CaO .

P1798

21

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-04-07

Huvudmannen Kassen

SAMMANDRAG

- Föreliggande uppfinning avser ett sätt att framställa en produkt som kan användas som flussmedel vid tillverkning av stål, företrädesvis rostfritt stål kännetecknat av att som råvara för framställning av nämnda medel används en produkt som innehåller ett
- 5 hydroxidslam vilket innehåller åtminstone en fluoridinnehållande förening erhållen genom neutralisation av metallförorenad betvätska från ett betningssteg för ett stål, och att nämnda hydroxidslam kalcineras. Uppfinningen avser även en metod vid tillverkning av stål, företrädesvis rostfritt stål, innefattande framställning av en stålsmalta, försurning av stålsmältan varvid en slagg bildas ovanpå nämnda stålsmalta kännetecknad av att till
- 10 nämnda slagg tillsättes en uppfinningsenligt framställd produkt. Uppfinningen avser även den uppfinningsenligt framställda produkten.

1/1

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004 -04- 07

Huvudtaxan Kassen

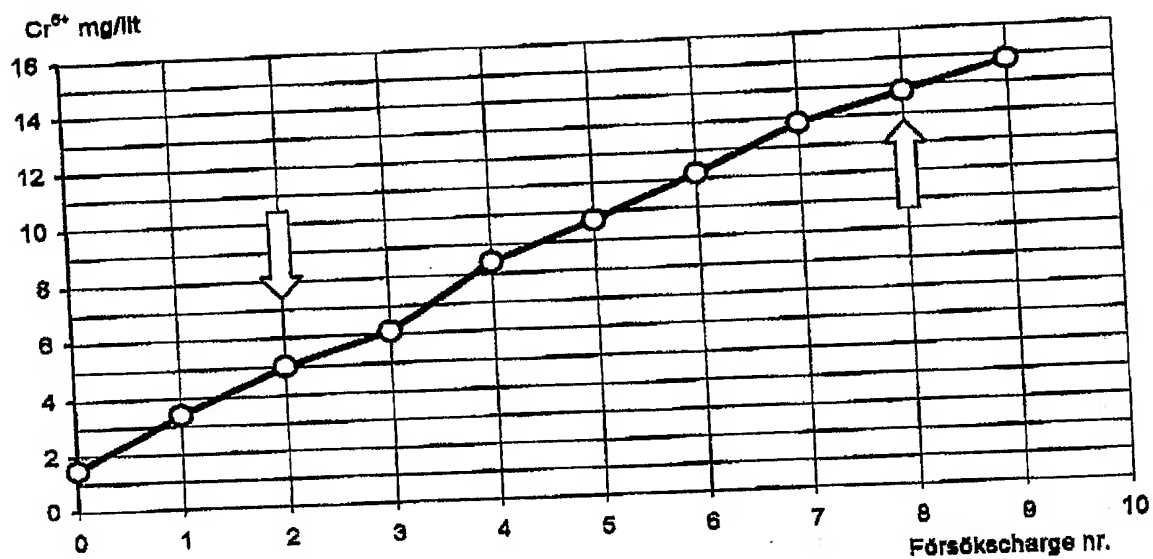


Fig. 1

02908379